

【序】色素は会合させることでUV吸収ピークが変化することが知られている。この性質を用いることで新たな光学材料の開発が可能になると期待されている。しかし、色素会合体は分子の配向、会合数の制御が困難であり、吸収ピークの変化機構についての検討も十分に行われていない。そこで新たな色素会合体調製法として、色素をDNA鎖中に導入することで配向、会合数を制御する方法が提案されている。この色素会合体では、会合させた2つの色素の吸収ピークが両方ともレッドシフトした<sup>1)</sup>。これは、単純なモデルからでは説明することができない。そこで本研究では色素の吸収ピークシフトの機構を計算化学を用いて明らかにし、新規色素材料の設計指針を与えることを目的とした。

【計算方法】計算には全て Gaussian03 プログラムを使用した。孤立系での色素分子の構造を密度汎関数法により求め、これらの分子を重ねて配置したものを会合体モデルとし、TD-DFT により吸収スペクトルを求めた。汎関数に PBE1PBE を、基底関数には 6-31G\*を用いた。色素会合体にはアゾベンゼン(AZO)と 4-メチルチオアゾベンゼン(THIO)の二分子ヘテロ会合体を用いた。

【結果と考察】それぞれの分子の孤立系における最適化構造は、平面構造となった。この構造を用いたTD-DFT計算による吸収極大はAZOが 330 nm, THIOが 380 nmで、実験値とよく一致した。この構造の色素分子を平行に配置し、DNA鎖中の会合体モデルとした(Fig.1)。ここで、アゾ基のN=Nの中点をそれぞれ $X_{AZO}$ ,  $X_{THIO}$ とおき、 $X_{AZO}$ ,  $X_{THIO}$ 間の距離を色素分子間の距離とした。さらに二面角( $N_1-X_{AZO}-X_{THIO}-N_2$ )を $\delta$ とした。この系において色素の配向、距離と吸収ピーク位置の関係を検討するため、分子間距離と二面角を変化させTD-DFT計算を行った。また、会合体の理論スペクトルは半値幅 60 nmのローレンツ関数を用いて作成した。

二面角を変化させると、角度によってピークがレッドシフトまたはブルーシフトした。ベンゼン環同士の重なりが大きい $\delta = 90^\circ$  (Fig.2)では2つのピークがレッドシフトし、ベンゼン環同士の

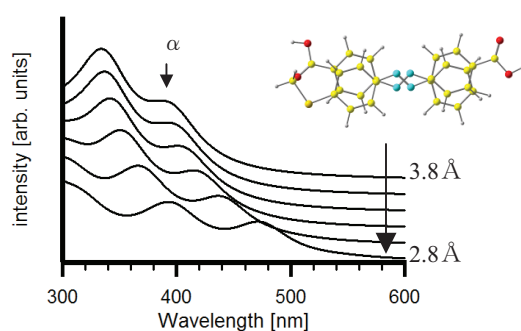


Fig.2  $\delta = 90^\circ$  での分子間距離とスペクトル

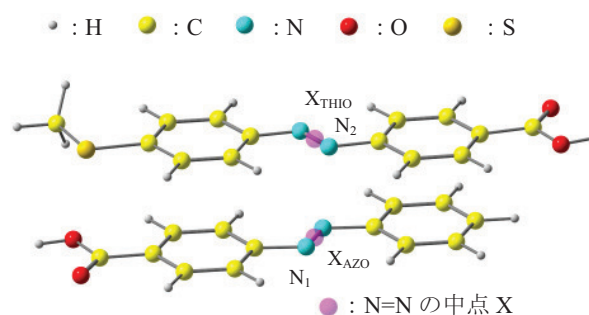


Fig.1 色素会合体モデル (色素 Azo と色素 Thio)

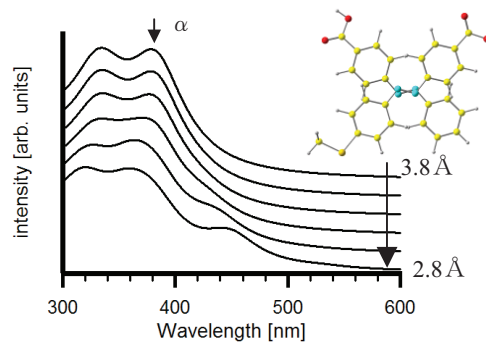


Fig.3  $\delta = 150^\circ$  での分子間距離とスペクトル

重なりが小さい  $\delta = 150^\circ$  (Fig.3)では 2 つのピークがブルーシフトした。これらのピークシフトは分子間距離を 3.4 Å 程度に近づけた際に起こる。

また、 $\delta = 150^\circ$  では 460 nm 付近に新たにピークが生じる。基底状態から励起状態の電子密度変化から、このピークは THIO の S 原子の lone pair から、AZO の  $\pi(N=N)$  軌道への CT 遷移によるピークであることがわかった。このピークは Fig.3 に示すように分子間距離を近づけるほど強度が強くなる。

ピークシフトを支配する因子として、遷移の起こる軌道間のエネルギーギャップに着目した。Fig.2,3 の長波長側のピーク  $\alpha$  は会合体の HOMO – (LUMO+1) の遷移であり、これは THIO の HOMO – LUMO の遷移に相当する。 $\delta = 90, 150^\circ$  での会合による軌道準位変化を Fig.4 に示す。ベンゼン環同士の重なりが大きい  $\delta = 90^\circ$  では被占軌道の不安定化が空軌道の不安定化より大きく、エネルギーギャップが会合により 3.64 eV から 3.50 eV に減少した (ピークはレッドシフト)。逆に、ベンゼン環同士の重なりが小さい  $\delta = 150^\circ$  では被占軌道の不安定化が空軌道の不安定化より小さく、エネルギーギャップが 3.64 eV から 3.82 eV に増大した (ピークはブルーシフト)。

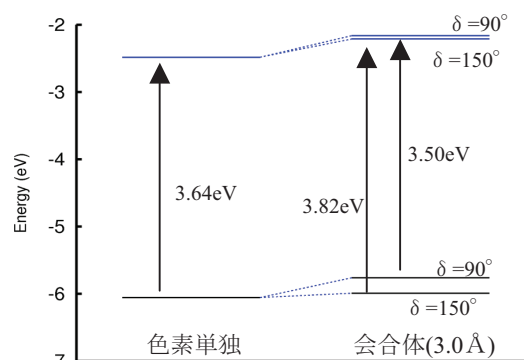


Fig.4 会合による軌道準位の変化

$\delta = 90, 150^\circ$  における空軌道の不安定化は同程度であるので、 $\delta = 90, 150^\circ$  のエネルギーギャップが異なるのは、被占軌道の不安定化の度合いが異なるためである。この被占軌道の不安定化は、分子軌道の重なりによって説明することができる。Fig.5 に  $\delta = 90, 150^\circ$  それぞれの角度での HOMO を示す。 $\delta = 90^\circ$  では HOMO が THIO の  $\pi$  軌道と AZO の  $\pi$  軌道で構成されている。一方、 $\delta = 150^\circ$  では HOMO が THIO の  $\pi$  軌道と AZO の N 原子の lone pair から構成されている。これらと比較すると、 $\delta = 90^\circ$  の方が  $\pi$  軌道の逆位相の重なりが大きいいため、被占軌道の不安定化が  $\delta = 150^\circ$  より大きくなる。

以上の結果から、会合体中の色素の UV 吸収ピークシフトは被占軌道の不安定化が支配的な因子であることがわかった。色素分子を被占軌道の不安定化が大きくなるような配向で会合すればピークはレッドシフトし、被占軌道があまり不安定化しない配向で会合すればピークはブルーシフトすると考えられる。そして分子間距離を小さくすることでピークシフトを大きくすることができ、さらに CT ピークを出現させることもできる。

他の色素分子を用いた会合体の計算結果は当日のポスターで発表する。

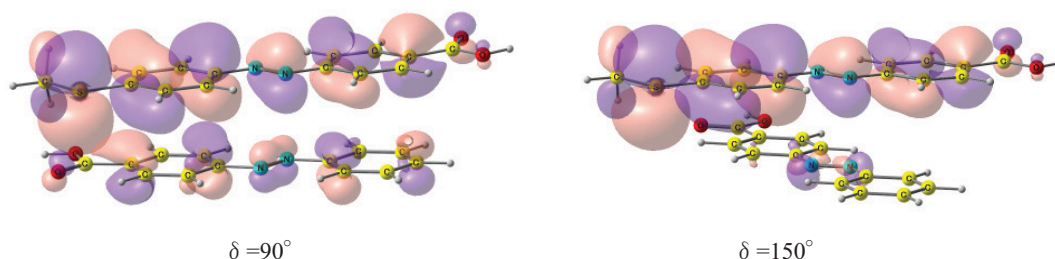


Fig.5 各角度における HOMO